

杂质-空位复合体导致的非平衡偏聚的机制

余宗森 陈 宁

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘 要

本文讨论了导致非平衡偏聚的杂质-空位复合体的结构和扩散方式. 计算了 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统中硼-空位复合体的扩散系数. 给出了 FCC 合金系统中, 当杂质-空位结合能为 E_b 时, 空位在杂质最近邻和无杂质处与基体原子交换的激活能分别为 H_1 和 H_0 , 在满足 $E_b > H_1 - H_0 + kT \ln 10$ 时发生非平衡偏聚, 理论和现有的实验符合得很好. 据此预测了一些可能发生非平衡偏聚的合金系统.

关键词 偏聚、空位、杂质、扩散

杂质在界面(晶界, 相界或表面)上的偏聚有两种: 平衡偏聚和非平衡偏聚. 平衡偏聚是杂质在界面上的稳定分布, 是由于杂质由晶内移向这些地方, 使系统的自由能下降, 其偏聚量随着温度的升高而降低. 非平衡偏聚是杂质的不稳定分布, 它是伴随着空位在界面的湮灭过程发生的, 其偏聚量取决于湮灭的过饱和空位量以及冷却速度等因素^[1]. 这种偏聚行为不同于平衡偏聚, 即随着保温温度的增加, 偏聚量增加. 进一步的实验表明, 非平衡偏聚的偏聚宽度可达 100nm 以上^[2], 同时产生一个贫杂质带^[3].

根据以上特点, Aust 等人^[4]提出了杂质-空位复合体机制. 这个机制认为, 当杂质与空位的结合能大于 kT , 而且有一定的过饱和空位存在时, 由于晶界与空位的距离一般大于杂质与空位的距离, 空位大量地与杂质结合成复合体, 这种高度活动的复合体向空位的尾部(即晶界)迁动引起了晶界的非平衡偏聚.

目前, 复合体扩散的机制已被大多数人接受, 并且被用来解释表面的空位坑^[4], 辐照表面^[5]和互扩散^[6]等等过程所产生的偏聚现象. 但是它也存在着一些疑问, 特别是关于 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统中的硼-空位复合体. 例如, 复合体的原子图像如何? 扩散方式如何? 大多数实验都显示复合体的扩散系数比杂质的扩散系数大, 甚至比空位的扩散系数都大^[2], 这是为什么呢? 为此本文讨论了复合体以下几个方面: 结构和扩散方式、激活能和扩散系数以及发生非平衡偏聚的条件.

一、分析和计算

1. 杂质-空位复合体的结构和扩散方式

鉴于 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统的非平衡偏聚现象在理论上和硼在钢的实际应用中都有重要的意义, 我们就此为例来说明杂质-空位复合体的结构和扩散运动方式。根据现有的实验和理论结果, 可以认为杂质-空位复合体大体上是由一个置换杂质和一个空位组成的, 主要根据是:

(1) 实验证据表明, B 在 γFe 中, 可处于间隙位置, 也可以处于置换位置。但根据 Goldhoff^[7] 的 X 光衍射对 Fe-B 合金的晶格常数的测定, B 主要在置换位置。Chapman^[8] 根据置换杂质-空位模型和根据弹性理论的分析表明: 杂质与空位结合成对, 总的能量能够下降。 γFe 中的硼-空位对结合能为 0.5eV , 与实验符合较好^[2]。我们用 Morse 势的详细计算为 0.57eV , 也表明这个模型是合理的。

(2) 对于 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统中的非平衡偏聚, 估算的晶界的贫空位带和实验测得的贫硼带的宽度^[3]相当。这说明迁动的杂质与湮灭的空位的数量也大体相当。多个空位与硼原子构成复合体的可能性不大。

(3) 据估算, 当杂质半径较小的时候, 一般处于间隙位置上, 被空位吸收的趋势不大, 也就是两者可形成间隙-空位复合体。而对于硼原子, 它的原子半径相对于间隙半径较大, 因此间隙硼与空位构成的复合体不稳定, 实际上空位吸收间隙硼而形成一个置换原子。

从以上分析可以看出, 一个空位和一个置换杂质构成的复合体模型是比较合理的, 其运动方式如图 1 所示。

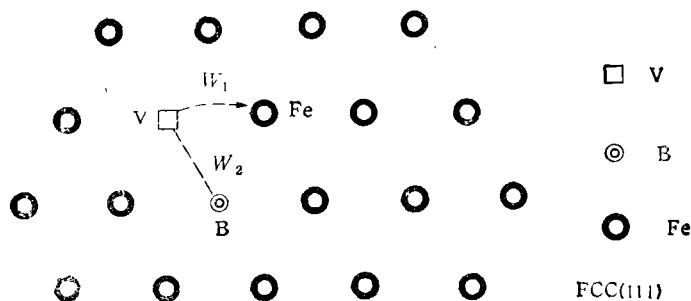


图 1 铁原子-硼原子-空位的交换

由于空位与硼原子的结合能约为 0.5eV ^[2,8], 远大于 kT , 故热扰动所造成的杂质-空位复合体分解的几率很小, 可形成一个基本不分离的杂质-空位复合体。这样空位基本上只绕着杂质运动, 只限与杂质近邻的铁原子发生交换, 令其交换频率为 W_1 。与此同时, 空位与硼原子不断地交换位置, 频率为 W_2 , 这种交换不断地改变空位的绕动中心。这两种运动共同决定了杂质-空位复合体的扩散。

根据 Shewmon^[9] 的分析, 在面心立方结构中, 一个完全不分离的杂质原子-空位对的扩散系数可以表示为

$$D = a^2/12 \frac{W_1 W_2}{(W_1 + W_2)}, \quad (1)$$

其中 a 为点阵常数。

2. 空位-硼原子对扩散系数的计算

空位绕着杂质的跳动频率 W_1 和杂质与空位的交换频率 W_2 可以表示为

$$W_1 = \nu A_1 \exp(-H_1/kT), \quad (2)$$

$$W_2 = \nu A_2 \exp(-H_2/kT), \quad (3)$$

其中 ν 为原子的振动频率, A_1 和 A_2 为常数, H_1 和 H_2 是它们各自扩散过程的激活能。

计算激活能采用的原子之间的相互作用势为 Morse 势^[10]:

$$V(r) = A(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}), \quad (4)$$

其中 r 为两个原子之间的距离, A , α , r_0 为参数, 与升华能、体弹性模量和原子之间的平衡距离相关。

图 2 所示为 FCC 结构模型, 空位由位置 1 至位置 3 相当于扩散原子由位置 3 至位置 1。近似认为, 扩散原子运动时 2 点与 3 点的能量差可以代表扩散的激活能。运动原子周围的任何一个原子对激活能的贡献可表示为

$$h_i = V_i(r_2) - V_i(r_3), \quad (5)$$

其中 r_2 和 r_3 为此原子距位置 2 和位置 3 的距离, 则 N 个原子的总贡献为

$$H = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (6)$$

对于 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统, 利用(6)式, 只考虑距鞍点 $6\text{\AA}$ 内的 51 个原子的影响, 根据表 1 中的参数可得到:

(1) 如计算中原子 4 为硼原子, 扩散原子 3 为铁原子, 则空位(铁原子)在硼原子附近与铁原子(空位)交换的激活能为 $H_1 = 0.99\text{eV}$ 。

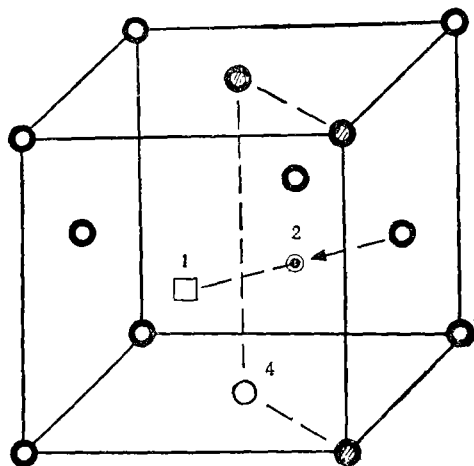


图 2 计算扩散激活能的模型

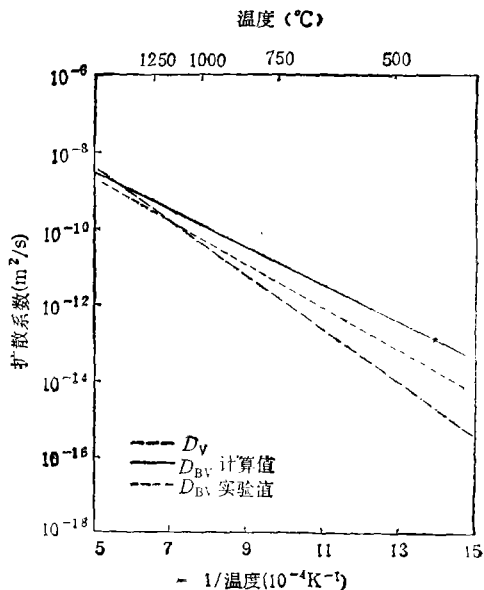


图 3 B-V 对的扩散系数的理论值、实验值^[2]和 γFe 中空位扩散系数的比较

(2) 如计算中扩散原子 3 为硼原子, 其余为铁原子, 则置换硼原子与空位的交换激活能 $H_2 = 0.35\text{eV}$.

(3) 利用复合体的扩散系数表达式(1), 并将频率表达式(2)和(3)代入. 根据这些激活能参数, 可以求出杂质-空位复合体的扩散系数:

$$D = 1.2 \times 10^{-6} \exp(-0.99(\text{eV})/kT) \quad (\text{m}^2/\text{s}).$$

如果将以上值与实验值 $D = 2.0 \times 10^{-6} \exp(-1.15/kT)^{[2]}$ 作一比较, 如图 3 所示, 可以看出它们符合得相当好. 此外, 在所示温度范围内, 复合体的扩散系数相当甚至大于单个空位的扩散系数. 主要原因一方面是, 硼原子与空位的交换频率很大, B-V 对的扩散系数主要由空位绕着杂质的跳动频率决定; 另一方面由于硼原子半径较小, 空位在其周围的运动加快, 这不仅弥补了由于硼原子跟着跳动造成的复合体运动频率下降, 而且甚至还可超过空位单独扩散的频率.

表 1 理论计算时用的数据

Morse 势参数	$A(\text{eV})$	$r_0(\text{\AA})$	α
Fe-B	0.546 ^[10]	2.04 ^[10]	1.84 ^[10]
Fe-Fe	0.510 ^[10]	2.58 ^[10]	1.45 ^[10]
$D_0 = a^2 \nu A_0 = 1.4 \cdot 10^{-6}$ ^[12]			
$A_1 = A_2 = A_3, R_0 = 1.29A$ ^[17]			

二、非平衡偏聚的条件

根据 Anthony^[4] 的分析, 在初始状态为均匀的合金中 ($\nabla C_b = 0$), 空位湮灭处的空位流 J_v 和杂质流 J_b 之比可表示为

$$J_v/J_b = C_b D_b / (D_s + C_b D_b) \left(\frac{W_1 - \frac{13}{2} W_3}{W_1 + \frac{7}{2} W_3} \right) + C_b, \quad (7)$$

其中 D_b 和 D_s 分别为杂质原子在此合金中的扩散系数和纯溶剂的自扩散系数. 当 J_v/J_b 大于零或小于零时分别对应于空位湮灭处杂质的偏聚和贫乏. 由于 W_1 为空位从杂质的一个最近邻跳到另一个最近邻的频率, W_3 为空位从杂质的一个最近邻跳到一个非最近邻的频率. 因此上式分子中 W_1 和 W_3 分别反映以复合体方式运动 (与空位流方向相同) 的部分和以正常方式运动 (与空位流方向相反) 的部分. 所以非平衡偏聚的条件可定为 $W_1 > \frac{13}{2} W_3$. 考虑到 W_4 的影响后可表示为

$$W_1 > \frac{13}{2} F W_3, \quad (8)$$

其中 $F = \begin{cases} 1, & W_4/W_0 = 0 \\ 2/7, & W_4/W_0 = \infty \end{cases}$ (文献[9]). W_4 为空位返回到杂质最近邻的频率, 与 W_3 反向.

当复合体中的空位跳离杂质的近邻后, 空位和杂质的近邻都为基体原子, 可以近似认为

$$W_3 = A_3 W_0 \exp(-E_b/kT), \quad (9)$$

其中 $W_0 = A_0 \exp(-H_0/kT)$ 为空位的扩散频率, E_b 为杂质与空位的结合能, 再利用(2)式将频率用激活能代替, 则非平衡偏聚条件可表示为

$$E_b > H_1 - H_0 + kT \ln C, \quad (10)$$

其中 H_1 为空位与基体原子(在杂质附近)的交换激活能, H_0 为空位的扩散激活能, $C = \frac{13}{2}$

$A_3 A_0 F / A_1$. 由于它们基本上都是变化不大的常数, 而且互相可以抵消. 根据 Zener 的半经验公式^[11]可以近似得到 $C = 10$.

条件(10)与 Aust^[1]的条件相比有以下几点不同: 1) 只要满足以上条件, E_b 可以小于等于 kT . 2) E_b 大于 kT 并不都能发生非平衡偏聚, 从后面的分析可看出, 理论与实验符合得很好. 3) 当 $H_1 = H_0$ 时, 以上条件可变为 $E_b > kT \ln 10$, 这与 Aust 条件才近似相同. 这表明 Aust 条件是这里的一个特殊情况.

三、讨 论

根据上述发生非平衡偏聚的条件, 我们分析了一些 FCC 二元合金系统. 条件中的参数都可以通过实验或估算定出. 其中杂质-空位复合体的结合能 E_b 是由许多因素决定的, 目前还未有好的估算方法, 这里部分数据是根据文献[12]的相图, 算出熔点附近的分配系数, 再按照文献[1]的估算方法定出的. 空位与在杂质附近的基体原子的交换激活能 H_1 是通过以下近似方法求出的.

根据前面计算 B-V 对扩散的模型(见图 2), 扩散原子运动到 2 点与到 3 点的能量 h 就可以近似认为是扩散的激活能. 根据 Morse 势的特点, 扩散原子与图 2 左边的四个最近邻的原子作用比较大, 其它的影响可以忽略. 四个原子中任何一个对激活能的贡献可用位置 2 与位置 3 的 Morse 势(4)式之差来表示.

(1) 当四个位置都为基体原子时, 空位运动的激活能可表示为

$$H_0 = 4h_0, \quad (11)$$

其中 $r_2 = 1.732R_0$, $r_3 = 2R_0$, $h_0 = A\{[e^{-\alpha(r_2-r_0)}] - 1\} - [e^{-\alpha(r_3-r_0)}] - 1\}$.

(2) 对于位置 4 为杂质时, 空位运动的激活能为

$$H_1 = 3h_0 + h_1, \quad (12)$$

其中 $h_1 = A'\{[e^{-\alpha'(r_2-r_0')}] - 1\} - [e^{-\alpha'(r_3-r_0')}] - 1\}$, 故有

$$H_1/H_0 = 3/4 + h_1/h_0. \quad (13)$$

近似认为 $r_0 = 2R_0$, $r_0' = 2\sqrt{R_0 R_x}$; $A'/A = \sqrt{T_m/T_m'}$; $\alpha'/\alpha = \sqrt{R_0/R_x}$, 其中 R_x 和 R_0 分别为杂质和基体的原子半径; T_m 和 T_m' 分别为基体和溶质的熔点. 这里的近似主要考虑到升华能和杨氏模量是与金属的熔点成正比. 利用 Taylor 展开近似可得到

$$H_1/H_0 = 3/4 + 3.73\sqrt{T_m'/T_m}(\sqrt{R_x/R_0} - 0.933)(R_0/R_x). \quad (14)$$

在估算 H_1 时, Pb, Al, Ni, Fe, Cu 和 Ag 的空位迁移能 H_0 分别为 0.5, 0.44, 1.4^[2], 1.4^[2], 0.9 和 0.8 eV, 其中部分值是根据文献[12]中纯金属的自扩散激活能和文献[13]中的和空位形成能, 并按照单空位机制计算出的. 原子半径和熔点可从文献[12]查出.

表 2 中列出了迄今实验证实了的发生非平衡偏聚的 FCC 结构合金. 从中可以看出, 实验与理论符合得较好, 这里只有 Cu(Mn) 有些出入, 结合能略小, 主要原因可能是因为我们用

的结合能的估算方法误差较大造成的, 这里的估算值可能偏小, 关于这一点文献[5]也特别强调锰原子与空位的结合能可能有较大的值。

考虑到以正常方式扩散为主时也有可能发生偏聚, 如根据(7)式, 当 $W_1 \ll \frac{13}{2} W_3, D_b/D_s < 7/13$ 时, 则 $J_b/J_v < 0$ 。它是由空位湮灭处基体原子坍塌造成的。由于 D_b 与 D_s 一般相差不到 10 倍^[9], 这种偏聚最大只有 $0.8C_b$, 可以不考虑。

表 2 非平衡偏聚系统

杂质	基体	结合能 E_b (eV)	$H_1 - H_0 + kT \ln 10$ (eV)	温度 T (K)	文献
In	Pb	0.05 ^[1]	0.04	500	[1]
Sn	Pb	0.06 ^[1]	0.00	500	[1]
Ag	Pb	0.30 ^[1]	-0.10	500	[1]
Au	Pb	0.45 ^[1]	-0.11	500	[1]
Mg	Al	0.20 ^[1]	0.20	650	[14]
Zn	Al	0.12 ^[1]	0.09	800	[3]
Sn	Al	0.42 ^[1]	0.18	800	[15]
Li	Al	0.15	0.14	700	[16]
Cr	γ Fe	0.5 ^[17]	0.29	1200	[17]
B	γ Fe	0.5 ^[2]	-0.59	1200	[2]
S	Ni	0.5	-0.19	1200	[18]
Si	Ni	0.3	0.28	760	[5]
Be	Ni	0.15	-0.10	850	[5]
Mn	Cu	0.1	0.14	900	[6]
Te	Cu	0.5	0.30	1000	[19]

表 3 无非平衡偏聚的系统

杂质	基体	结合能 E_b (eV)	$H_1 - H_0 + kT \ln 10$ (eV)	温度 T (K)	文献
Zn	Cu	0.05	0.19	1100	[6]
Ag	Cu	0.20	0.37	1200	[20]
In	Cu	0.10	0.20	800	[20]
Cu	Ag	0.5	0.05	1100	[20]
Mo	Ni	0.1	0.56	850	[5]
Ge	Al	0.20	0.15	800	[4]

表 4 预测有非平衡偏聚的系统

杂质	原子半径 (Å)	熔点 (K)	基体	原子半径 (Å)	熔点 (K)	结合能 (eV)	$H_1 - H_0 + kT \ln 10$ (eV)	温度 T (K)
Si	1.34	1685	Al	1.43	933	0.28 ^[1]	0.13	800
Fe	1.27	1870	Al	1.43	933	0.4	0.07	800
Co	1.25	1665	Al	1.43	933	0.4	0.08	800
Ni	1.24	1678	Al	1.43	933	0.4	0.05	800
Cd	1.52	594	Al	1.43	933	0.32 ^[1]	0.17	800
In	1.57	430	Al	1.43	933	0.4	0.17	800
Au	1.44	1336	Al	1.43	933	0.40 ^[1]	0.19	800

表 3 中列出了实验证实了的未发生非平衡偏聚的 FCC 结构合金。从中可以看出, 实验与理论符合得也很好, 这里只有 Al(Ge) 有些出入, 主要原因仍然可能是结合能的估算方法误差较大造成的, 估算值可能偏大^[3]。

根据计算, 认为以下系统(见表 4)也可能发生非平衡偏聚。目前, 我们正在进行实验以证实这一点。

四、结 论

1. 讨论了导致 FCC 晶体非平衡偏聚的杂质-空位复合体的结构和扩散方式。
2. 计算了 $\gamma\text{Fe-B}$ 系统的杂质与空位的交换激活能和空位与基体原子在杂质附近的交换激活能, 计算出硼-空位对的扩散系数 $D = 1.2 \times 10^{-6} \exp(-0.99(\text{eV})/kT)(\text{m}^2/\text{s})$ 。此系数相当甚至大于单个空位的扩散系数, 与实验符合得很好。
3. 导出了 FCC 晶体合金的发生非平衡偏聚的条件为: $E_b > H_1 - H_0 + kT \ln 10$ 。
4. 根据非平衡偏聚的条件, 分析了 FCC 合金的可能和不可能发生非平衡偏聚的情况。理论与实验符合的很好。据此预测了一些可能发生非平衡偏聚的合金系统。

参 考 文 献

- [1] Aust, K. T. et al., *Acta Met.*, 16(1968), 291.
- [2] Karlsson, L., *ibid.*, 36(1988), 1—48.
- [3] He, X. et al., *Acta Metall. Sin.*, 18(1982), 1.
- [4] Anthony, T. R., *Diffusion in Solids* (Eds. Norvich, A. S. & Burton, J. E.), 1975, 353.
- [5] Wiedersich, H. & Okamoto, P. R., *Proc. Conf. of ASMMSD* (Eds. Johnson, W. C. & Blaely, J. M.), 1977, 405.
- [6] Mhittenberger, T. D. & Dayananda, M. A., *J. Appl. Phys.*, V41(1970), 840.
- [7] Goldhoff, R. M., *J. of Metal*, 10(1957), 1278.
- [8] Chapman, M. A. V. & Faulkner, R. C., *Acta Met.*, 31(1983), 677.
- [9] Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1990, 115.
- [10] Hashimoto, M. et al., *Acta Met.*, 32(1984), 1.
- [11] Zener, C., *J. Appl. Phys.*, 22(1957), 372.
- [12] Brandes, Eric. A. (Ed.), *Simthells Metals Reference Book*, Sixth Edition, London Butterworths, 1983.
- [13] Damask, A. C. & Dienes, G. J. (Ed.), *Point Defects in Metals*, Gordon and Breach Sci. Publisher, 1963, 195.
- [14] Cundy, S. L., Metherell, A. T. F. & Whelan, M. J., *Proc. Roy. Soc.*, A307(1968), 267.
- [15] Erb, U. & Aust, K. T., *Scripta Metall.*, 18(1984), 1263.
- [16] Misra, R. D. K. & Balasubramanian, T. V., *ibid.*, 19(1985), 1177.
- [17] Doig, P. & Flewitt, P. E. J., *Acta Met.*, 29(1981), 1831.
- [18] Floreen, S. & Westbrook, J. H., *ibid.*, 13(1969), 1175.
- [19] Marcus, H. L. & Paton, N. E., *Met. Trans.*, 5(1974), 2135.
- [20] Kuczynski, G. C., Matsumura, G. & Cullity, B. D., *Acta Met.*, 8(1960), 209.